

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

3

(11)Publication number : 2002-053918

(43)Date of publication of application : 19.02.2002

(51)Int.Cl.

C22C 5/04
C22C 45/00

(21)Application number : 2000-237902

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 07.08.2000

(72)Inventor : SHIMIZU SUSUMU

MORI KENYA

SHIODA SHIGEO

(54) NOBLE METAL-BASED AMORPHOUS ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an amorphous alloy which contains a large quantity of noble metals and also does not contain nickel at all on an assumption that a bulk body having an amorphous structure is formable even in the case of being solidified at a relatively low cooling rate.

SOLUTION: The Pt-Cu-P noble metal-based amorphous alloy has a composition consisting of, by atom, 50 to 75% Pt, 5 to 35% Cu and 15 to 25% P. Then, this alloy having the composition can have an amorphous structure by being solidified at a cooling rate of 10⁻¹ to 10²°C/sec from a molten state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The noble-metals radical amorphous alloy of the Pt-Cu-P system which consists of 50 \leq Pt \leq 75%, 5 \leq Cu \leq 35%, and 15 \leq P \leq 25% by atomic %.

[Claim 2] The noble-metals radical amorphous alloy of the Pt-Cu-P system which consists of 50 \leq Pt \leq 75%, 5 \leq Cu \leq 35%, and 15 \leq P \leq 25% by atomic %, and it makes it come to solidify from a melting condition with the cooling rate of 10-1-102 degrees C/sec.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the amorphous alloy of the noble-metals radical used as an ingredient of accessories and a medical-application instrument. It is related with the amorphous alloy of the noble-metals radical which does not contain the nickel which can affect the body especially, including a platinum component mostly.

[0002]

[Description of the Prior Art] In addition to accessories, such as a ring, a necklace, and a pendant, noble metals, such as gold and platinum, have an application of medical-application instruments, such as dental furniture and a catheter. Since it is necessary to prevent generating of the crack by friction at the time of use, the property that the degree of hardness is high is required of the ingredient with which these applications are presented. And although the pure metal of noble metals is made by generally applying the precious alloy which carried out little addition of other metallic elements to a pure metal in case it applies these noble metals to the charge of accessories material, and the charge of medical device material since a blemish tends to attach it softly, this precious alloy does not have a not necessarily sufficiently satisfying property about the degree of hardness, either.

[0003] It is the ingredient which has the atomic arrangement which does not have the order nature of the super-range unlike the crystalline structure which a common metallic material has although called a supercooling metal or a glass metal, an amorphous alloy originates in this structure, since there is no defect (a grain boundary, twin crystal) which exists in the crystalline structure, has a unique property in physical characteristics, such as reinforcement, and has the description that especially that degree of hardness is very high. Although manufactured by super-quenching this amorphous alloy from a liquid condition, sufficient cooling rate (critical cooling rate) to prevent generation and growth of a crystalline nucleus is required for the cooling rate in this case (for example, the critical cooling rates of a precious alloy are 102-104 degrees C / sec extent, and the critical cooling rates of other alloy systems are 105-106 degrees C / sec extent.). And there was a limitation in the magnitude of the amorphous alloy which can be manufactured until now by limit of this cooling rate, and only the ingredient of the shape of a needle, powder, and a flake could be manufactured on the foil, but that industrial use was difficult.

[0004] However, about the alloy metal which becomes recent years and has a predetermined presentation, it became clear also with the comparatively low cooling rate for amorphous-izing of an ingredient organization to be possible. A massive (the shape of an ingot) thick larger amorphous alloy than the thing of magnitude, such as the shape of a foil known by this until now, can be manufactured. And as an alloy presentation which has such amorphous organization potency, various things are known and application of the amorphous alloy to the application of the above-mentioned charge of accessories material and the above-mentioned medical device ingredient is being considered.

[0005] Here, as an example of research about the amorphous alloy containing noble metals, the Pd-nickel-P system amorphous alloy (they are Pd40%, nickel40%, and P20% at atomic %) is indicated by JP,59-35417,A as a transition-metals-semimetal system amorphous alloy, for example. It is shown that an about 5mm amorphous alloy can manufacture the precious alloy which has this presentation also with metal mold casting. Moreover, in JP,9-195017,A, the Pt-Pd-Cu-Si system amorphous alloy (they are Pt+Pd:65-80%, Cu:0-15%, and Si:10-20% at atomic %) is indicated, and it is indicated that bulk-izing of die length of 100mm and 1mm of diameters is possible also for the precious alloy which has this presentation.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the noble-metals content amorphous alloy of these former has an inadequate point, when application into the accessories and medical device ingredient which were mentioned above is taken into consideration. That is, although accessories are asked for property-value as that side face in many cases, as for this property-value, it is common to think that it is proportional to the amount of the noble metals contained in those accessories. The conventional amorphous alloy has many which have a few noble-metals content, and it sees from this point and is hard to say that these amorphous alloys are suitable for an accessories ingredient.

[0007] Moreover, in the above-mentioned conventional noble-metals radical amorphous alloy, although there is much what contained nickel in the component, nickel is allergy to metal and an element with which we are anxious about the effect on the body called carcinogenic. Therefore, what contacts the skin continuously like accessories, and the thing which contacts the interior of the body like a medical device are considered that it is not desirable to apply the amorphous alloy of these former.

[0008] Even if this invention is made under the above backgrounds and it makes it solidify with a comparatively low cooling rate, while, it aims at offering the amorphous alloy which does not contain nickel at all, including noble metals mostly, on the assumption that the bulk object which has an amorphous organization can be formed.

[0009] [Means for Solving the Problem] this invention persons inquired wholeheartedly that the amorphous alloy of the noble-metals radical which met the above-mentioned technical problem should be developed. While choosing the most common platinum as a charge of ornament material as noble metals which serve as a principal component especially and making this platinum contain 50% or more, as a result of considering the organization of the various alloys at the time of choosing Cu and P and changing various such concentration as an alloying element which has amorphous organization potency, it came to complete this invention.

[0010] That is, invention of this application claim 1 publication is atomic %, and is a Pt-Cu-P system noble-metals radical amorphous alloy which consists of $50 \leq \text{Pt} \leq 75\%$, $5 \leq \text{Cu} \leq 35\%$, and $15 \leq \text{P} \leq 25\%$.

[0011] Although it is not necessarily clear about the strict device of the amorphous histogenesis in this invention, both copper and Lynn that are an alloying element raise the crystallization temperature of an alloy, have an operation of expanding the supercooled liquid temperature region (difference of crystallization temperature and glass transition temperature) of this alloy, and are considered that amorphous organization potency improves by this. And in the noble-metals radical alloy of the Pt-Cu-P system of this invention, when platinum concentration is made into 50% or more and 75% or less, the organization can be made amorphous also with a comparatively low cooling rate by making copper and concentration of Lynn into $5 \leq \text{Cu} \leq 35\%$ and $15 \leq \text{P} \leq 25\%$ of within the limits.

[0012] The noble-metals radical amorphous alloy concerning this invention may contain platinum 75% at the maximum. Therefore, in case it considers as accessories, property-value can be expected from the platinum content. Moreover, since the noble-metals radical amorphous alloy concerning this invention does not contain nickel at all so that clearly from that presentation, it is considered that there is no effect on the bodies, such as allergy to metal and carcinogenic, and enables accessories and application to a medical device also from this point.

[0013] And the noble-metals radical amorphous alloy concerning this invention can be made into a bulk material even when it cools with a comparatively low cooling rate. Therefore, although it can consider as an amorphous organization even if it is a cooling rate below 102 degrees C / sec, as this cooling rate, it is desirable to especially be referred to as 10-1-102 degrees C/sec. So, at claim 2, by atomic %, it consisted of $50 \leq \text{Pt} \leq 75\%$, $5 \leq \text{Cu} \leq 35\%$, and $15 \leq \text{P} \leq 25\%$, and considered as the Pt-Cu-P system noble-metals radical amorphous alloy which it makes it come to solidify from a melting condition with the cooling rate of 10-1-102 degrees C/sec. This amorphous alloy according to claim 2 is having made the cooling rate at the time of coagulation into the suitable range, and is a noble-metals radical alloy completely made amorphous. And a degree of hardness is also very high and the amorphous alloy which starts this invention completely made amorphous by making a cooling rate into the fitness range in this way has the fitness as an accessories ingredient and a medical device ingredient.

[0014] Moreover, when considering as the configuration of a final product by casting, the amorphous alloy of this invention has a smooth front face after coagulation, and can be used as a product in the condition as it is. Although the amorphous alloy of this invention can be cut on the other hand also when processing is required, and a degree of hardness is high, presentation processing is also possible enough. However, about the case where strong processing is required about the amorphous alloy concerning this invention, it is desirable to heat to the temperature between the glass transition temperature and crystallization temperature (supercooled liquid temperature field), and to process it. In a supercooled liquid temperature field, since the viscosity of an amorphous alloy falls rapidly and shows a super-elasticity phenomenon, this is because workability rises.

[0015] As the manufacture approach of the noble-metals radical amorphous alloy concerning this invention, it is presentation within the limits according to claim 1 or 2, each metal and Lynn can be mixed, and it can manufacture by quenching and solidifying the dissolution metal of this presentation. And it is desirable to use a powder-like raw material in the case of raw material mixing and the dissolution, in order to promote the dissolution. Moreover, although you may add in the state of a pure metal about Cu, the concentration of Lynn can be finely tuned by adding in the state of a phosphor copper compound (Cu₃P grade). In addition, it is desirable to add a borax, in order to prevent oxidation, in case these metals are dissolved. About quenching after the dissolution, although especially an approach is not asked, the approach of casting to copper mold promptly after the dissolution with the end crater with which a quartz etc. gets as an approach of cooling with the cooling rate of 10-1-102 degrees C/sec is mentioned.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Here, the suitable operation gestalt of this invention is explained with a drawing. With this operation gestalt, the noble-metals radical amorphous alloy of the presentation shown in Table 1 was manufactured, and the range of the alloy presentation which measures extent (whenever [vitrification] is called hereafter.) of the amorphous-izing and a degree of hardness, and has an amorphous organization was examined.

[0017] After carrying out a total of 100g weighing capacity of powdered red phosphorus and the pellet-like phosphor copper (Cu₃P) to platinum powder and mixing it so that it may become the presentation of Table 1, manufacture of various amorphous alloys is put into a ***** quartz tube with a bore of 20mm, with the electric furnace of an argon ambient atmosphere, heated and dissolved what added 5g of boraxes further. The melting temperature was made into 1100 degrees C, and it blew and carried out bubbling of the argon gas for 1 minute into the dissolution metal in order to perform stirring and degasifying of a dissolution metal after dissolving an ingredient at this temperature. And the crevice cast and carried out the rapid solidification of this dissolution metal to the copper mold (the outer diameter of 20mm, the bore of 15mm, a depth of 50mm) of a ring configuration, and the amorphous alloy of a ring configuration was manufactured.

[0018] Thus, whenever [each alloy's vitrification] was investigated, having performed differential calorimetric analysis and measuring the glass transition temperature and crystallization temperature about each manufactured amorphous alloy, after starting in a predetermined dimension. Here, differential calorimetric analysis heated the weight of each amorphous alloy as fixed with 100g**10mg, and judged whenever [vitrification] with the height of the exothermic peak seen in the case of crystallization. For example, drawing 1 was 286.0 degrees C in the glass transition temperature of 238.5 degrees C, and crystallization temperature about the sample (Pt:60at% and Cu:20at% and P:20at%) of No.7. Moreover, after performing the judgment of whenever [this vitrification], Vickers hardness was measured about each alloy. The measurement result of Vickers hardness is collectively shown in Table 1 whenever [about each above alloy / vitrification].

[0019]

[Table 1]

試料 No.	元素濃度(at%)			ガラス化度 (注)	ビッカース硬度 (Hv)
	Pt	Cu	P		
1	50	35	15	○	450
2	50	30	20	◎	420
3	50	25	25	○	450
4	50	40	10	×	500
5	50	20	30	×	520
6	60	25	15	○	440
7	60	20	20	◎	410
8	60	15	25	○	450
9	60	30	10	×	510
10	60	10	30	×	500
11	70	15	15	○	430
12	70	10	20	◎	400
13	70	5	25	○	450
14	70	20	10	×	500
15	70	0	30	×	550
16	75	10	15	○	450
17	75	5	20	◎	420
18	75	0	25	×	490
19	75	15	10	×	500

◎ 完全にガラス化

○ ほぼガラス化

× 結晶化

[0020] Consequently, as for the amorphous alloy which has the presentation concerning this invention, whenever [vitrification] was good, and it could be easily considered as the amorphous organization, and the thing also with that

degree of hardness higher than a platinum pure metal and a platinum alloy was obtained. In addition, all were excellent in gloss.

[0021] Moreover, the sample of No.7 was 15.39g/cc in consistency. Furthermore, when this sample of No.7 was orthopedically operated with the outer diameter of 20.0mm, a bore [of 16.0mm], and a width of face of 3.0mm in the shape of a ring and that mechanical characteristic was investigated, it was 56kg/cm² in compressive strength. It was thought that this alloy fitted an accessories ingredient since a stamp is also possible and a degree of hardness and compressive strength are higher than a platinum alloy.

[0022]

[Effect of the Invention] As explained above, since noble-metals (platinum) concentration is high, the noble-metals radical amorphous alloy of this invention expects the property-value at the time of considering as accessories, and can carry out the thing of it. Moreover, since nickel is not contained at all, moreover the noble-metals radical amorphous alloy of this invention can expect application to accessories also from the point that there is no bad influence to the body, thereby, it is also applicable to a medical device.

[0023] And since it can consider as the bulk object which has an amorphous organization, having the above properties even if it makes it solidify with a comparatively late cooling rate, the noble-metals radical amorphous alloy of this invention can be used as the accessories and medical device which a blemish cannot attach easily taking advantage of the property of the high degree of hardness which an amorphous alloy has.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53918

(P2002-53918A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)

(51) Int.Cl.

C 2 2 C 5/04
45/00

識別記号

F I

C 2 2 C 5/04
45/00

テマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-237902(P2000-237902)

(22) 出願日 平成12年8月7日 (2000. 8. 7)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72) 発明者 清水 進

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 森 賢也

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 塩田 重雄

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

(54) 【発明の名称】 貴金属基非晶質合金

(57) 【要約】

【解決課題】、比較的低い冷却速度によって凝固させても、非晶質組織を有するバルク体が形成可能であることを前提としつつ、貴金属を多く含み、且つ、ニッケルを全く含有しない非晶質合金を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、原子%で、 $50 \leq P t \leq 75$ %、 $5 \leq C u \leq 35$ %、 $15 \leq P \leq 25$ %よりなる、Pt-Cu-P系の貴金属基非晶質合金である。そして、この組成を有する合金は、熔融状態から $10^{-1} \sim 10^2$ °C/secの冷却速度で凝固させることで非晶質組織とすることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子%で、 $50 \leq Pt \leq 75\%$ 、 $5 \leq Cu \leq 35\%$ 、 $15 \leq P \leq 25\%$ よりなる、Pt-Cu-P系の貴金属基非晶質合金。

【請求項2】 原子%で、 $50 \leq Pt \leq 75\%$ 、 $5 \leq Cu \leq 35\%$ 、 $15 \leq P \leq 25\%$ よりなり、熔融状態から $10^{-1} \sim 10^2$ °C/secの冷却速度で凝固させてなる、Pt-Cu-P系の貴金属基非晶質合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、装飾品、医療器具の材料として使用される貴金属基の非晶質合金に関する。特に、白金成分を多く含み、人体に影響を及ぼし得るニッケルを含有しない貴金属基の非晶質合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】金、白金等の貴金属は、指輪、ネックレス、ペンダント等の装飾品に加えて、歯科用器具、カテーテル等の医療用器具といった用途がある。これらの用途に供される材料には、使用時における摩擦によるキズの発生を防止する必要があることから、その硬度が高いという特性が要求される。そして、貴金属の純金属は柔らかく傷がつきやすいことから、これら貴金属を装飾品用材料、医療器具用材料へ適用する際には、一般に、純金属に他の金属元素を少量添加した貴金属合金を適用することによりなされているものの、かかる貴金属合金もその硬度については、必ずしも十分満足のゆく特性を有するものではない。

【0003】非晶質合金は、過冷金属又はガラス金属とも称されるものであるが、一般的な金属材料が有する結晶組織とは異なり、超範囲の秩序性のない原子配列を有する材料であり、この構造に起因して、結晶組織に存在する欠陥（粒界、双晶）がないことから、強度等の物理的特性に特異な性質を有し、特にその硬度が極めて高いという特徴を有する。この非晶質合金は液体状態から超急冷することにより製造されるものであるが、この際の冷却速度には、結晶核の生成と成長を阻止するのに十分な冷却速度（臨界冷却速度）が必要である（例えば、貴金属合金の臨界冷却速度は $10^2 \sim 10^4$ °C/sec程度であり、その他の合金系の臨界冷却速度は $10^5 \sim 10^6$ °C/sec程度である。）。そして、この冷却速度の制限によりこれまで製造可能な非晶質合金の大きさには限界があり、箔上、針状、粉末状、フレーク状の材料しか製造できず、その工業的利用は困難であった。

【0004】しかし、近年になって所定の組成を有する合金金属については、比較的低い冷却速度によっても材料組織の非晶質化が可能であることが判明した。これによりこれまで知られている箔状等の大きさのものより大きい、塊状（インゴット状）の肉厚の非晶質合金を製造し得ることとなる。そして、このような非晶質形成能を

有する合金組成としては、種々のものが知られており、上記した装飾品用材料、医療器具材料といった用途への非晶質合金の適用が検討されつつある。

【0005】ここで、貴金属を含有する非晶質合金についての研究例としては、例えば、特開昭59-35417号では、遷移金属-半金属系非晶質合金としてPd-Ni-P系非晶質合金（原子%でPd40%、Ni40%、P20%）が記載されている。この組成を有する貴金属合金は金型鑄造法によっても5mm程度の非晶質合金が製造可能であることが示されている。また、特開平9-195017号では、Pt-Pd-Cu-Si系非晶質合金（原子%でPt+Pd:65~80%、Cu:0~15%、Si:10~20%）が記載されており、この組成を有する貴金属合金でも、長さ100mm、径1mmのバルク化が可能であることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の貴金属含有非晶質合金は、上述した装飾品、医療器具材料への適用を考慮した場合、不十分な点がある。即ち、装飾品にはその側面として資産的価値が求められることが多いが、この資産的価値は、その装飾品に含有される貴金属の量に比例するものと考えるのが一般的である。従来の非晶質合金は貴金属含有量が少ないものが多く、この点から見てこれらの非晶質合金は装飾品材料には適当であるとはいえない。

【0007】また、上記従来の貴金属基非晶質合金においては、成分中にニッケルを含有したものが多く、ニッケルは金属アレルギー、発癌性といった人体への影響が懸念される元素である。従って、装飾品のように皮膚に絶えず接触するものや、医療器具のように人体内部に接触するものについてこれら従来の非晶質合金を適用することは好ましくないと考えられる。

【0008】本発明は、以上のような背景の下になされたものであり、比較的低い冷却速度によって凝固させても、非晶質組織を有するバルク体が形成可能であることを前提としつつ、貴金属を多く含み、且つ、ニッケルを全く含有しない非晶質合金を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に沿った貴金属基の非晶質合金を開発すべく鋭意研究を行った。特に、主成分となる貴金属としては、装飾用材料として最も一般的な白金を選択し、この白金を50%以上含有させると共に、非晶質形成能を有する添加元素として、Cu、Pを選択しこれらの濃度を種々変更した場合の各種合金の組織を検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【0010】即ち、本願請求項1記載の発明は、原子%で、 $50 \leq Pt \leq 75\%$ 、 $5 \leq Cu \leq 35\%$ 、 $15 \leq P \leq 25\%$ よりなる、Pt-Cu-P系貴金属基非晶質合

金である。

【0011】本発明における非晶質組織形成の厳密な機構については必ずしも明らかではないが、添加元素である銅とリンとは、共に合金の結晶化温度を上昇させ、該合金の過冷却液体温度域（結晶化温度とガラス遷移温度との差）を拡大するという作用を有し、これにより非晶質形成能が向上するものと考えられている。そして、本発明のPt-Cu-P系の貴金属基合金においては、白金濃度を50%以上、75%以下としたとした場合に、銅、リンの濃度を、 $5 \leq \text{Cu} \leq 35\%$ 、 $15 \leq \text{P} \leq 25\%$ の範囲内にすることによって、比較的低い冷却速度によってもその組織を非晶質とすることができるのである。

【0012】本発明に係る貴金属基非晶質合金は、白金を最大で75%含有し得るものである。したがって、装飾品とする際には、その白金含有量から資産的価値が期待できるものである。また、本発明に係る貴金属基非晶質合金は、その組成から明らかなようにニッケルを全く含有しないことから、金属アレルギー、発癌性といった人体への影響がないものと考えられ、この点からも、装飾品や、医療器具への適用を可能とするものである。

【0013】そして、本発明に係る貴金属基非晶質合金は、比較的低い冷却速度で冷却した場合でもバルク材料とすることができる。したがって、 $10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以下の冷却速度であっても非晶質組織とすることができるが、この冷却速度としては、 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ とするのが特に好ましい。そこで、請求項2では、原子%で、 $50 \leq \text{Pt} \leq 75\%$ 、 $5 \leq \text{Cu} \leq 35\%$ 、 $15 \leq \text{P} \leq 25\%$ よりなり、熔融状態から $10^{-1} \sim 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度で凝固させてなる、Pt-Cu-P系貴金属基非晶質合金とした。この請求項2記載の非晶質合金は、凝固時の冷却速度を適当範囲としたことで、完全に非晶質化された貴金属基合金である。そして、このように冷却速度を適性範囲にすることで、完全に非晶質化された本発明に係る非晶質合金は、硬度も極めて高く装飾品材料、医療器具材料としての適性を有する。

【0014】また、本発明の非晶質合金は、鑄造により最終製品の形状とする場合、凝固後の表面が滑らかであり、そのままの状態で製品とすることができる。一方、加工が必要な場合も、本発明の非晶質合金は切削可能であり、硬度が高いものの組成加工も十分可能である。但し、本発明に係る非晶質合金について強加工が必要な場合については、そのガラス遷移温度と結晶化温度との間の温度（過冷却液体温度領域）に加熱して加工することが好ましい。これは、過冷却液体温度領域においては、非晶質合金の粘性が急激に低下し超塑性現象を示すこと

から、加工性が上昇するからである。

【0015】本発明に係る貴金属基非晶質合金の製造方法としては、請求項1又は請求項2記載の組成範囲内で各金属及びリンを混合し、この組成の溶解金属を急冷し凝固することで製造可能である。そして、原料混合・溶解の際には、溶解を促進する為に粉末状の原料を使用するのが好ましい。また、Cuについては、純金属の状態で添加しても良いが、リン銅化合物（ Cu_3P 等）の状態で添加することでリンの濃度を微調整することができる。尚、これら金属を溶解させる際には、酸化を防止する為、ホウ砂を添加しておくのが好ましい。溶解後の急冷については、特に方法は問われないが、 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度で冷却可能な方法として、石英等のつばで溶解後速やかに銅鑄型に鑄込む方法が挙げられる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態を図面と共に説明する。本実施形態では、表1に示す組成の貴金属基非晶質合金を製造し、その非晶質化の程度（以下、ガラス化度と称する。）、硬度を測定し非晶質組織を有する合金組成の範囲を検討した。

【0017】各種非晶質合金の製造は、表1の組成となるように、白金粉末に粉末状赤リン及び小塊状リン銅（ Cu_3P ）を合計100g秤量し混合した後、更にホウ砂5gを添加したものを、内径20mmの片封じ石英管に入れ、アルゴン雰囲気中の電気炉にて加熱、溶解させた。溶解温度は1100℃とし、この温度にて材料を溶解後、溶解金属の攪拌と脱ガスを行うため溶解金属中にアルゴンガスを吹き込み1分間バブリングした。そして、この溶解金属を凹部がリング形状の銅鑄型（外径20mm、内径15mm、深さ50mm）に鑄込み急冷凝固し、リング形状の非晶質合金を製造した。

【0018】このようにして製造した各非晶質合金について、所定寸法に切り出した後、示差熱量分析を行い、そのガラス遷移温度及び結晶化温度を測定しつつ各合金のガラス化度を調べた。ここで、示差熱量分析は、各非晶質合金の重量を $100 \text{ g} \pm 10 \text{ mg}$ と一定として加熱し、結晶化の際にみられる発熱ピークの高さによりガラス化度を判定した。例えば、図1は、No. 7の試料（Pt: 60at%、Cu: 20at%、P: 20at%）については、ガラス遷移温度238.5℃、結晶化温度286.0℃であった。また、このガラス化度の判定を行った後、各合金についてビッカース硬度を測定した。以上の各合金についての、ガラス化度、ビッカース硬度の測定結果を表1に併せて示す。

【0019】

【表1】

試料 No.	元素濃度(at%)			ガラス化度 (注)	ビッカース硬度 (Hv)
	Pt	Cu	P		
1	50	35	15	○	450
2	50	30	20	⊙	420
3	50	25	25	○	450
4	50	40	10	×	500
5	50	20	30	×	520
6	60	25	15	○	440
7	80	20	20	⊙	410
8	60	15	25	○	450
9	60	30	10	×	510
10	60	10	30	×	500
11	70	15	15	○	430
12	70	10	20	⊙	400
13	70	5	25	○	450
14	70	20	10	×	500
15	70	0	30	×	550
16	75	10	15	○	450
17	75	5	20	⊙	420
18	75	0	25	×	490
19	75	15	10	×	500

⊙ 完全にガラス化

○ ほぼガラス化

× 結晶化

【0020】この結果、本発明に係る組成を有する非晶質合金は、ガラス化度が良好で、容易に非晶質組織とすることができ、また、その硬度も白金純金属、白金合金よりも高いものが得られた。尚いずれも光沢が優れていた。

【0021】また、No. 7の試料は密度15.39g/ccであった。更に、このNo. 7の試料を外径20.0mm、内径16.0mm、幅3.0mmのリング状に整形し、その機械特性を調べたところ、圧縮強度56kg/cm²であった。この合金は、刻印も可能であり、硬度、圧縮強度共に白金合金よりも高いことから装飾品材料に適するものと考えられた。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の貴金属基非晶質合金は、貴金属（白金）濃度が高いことから、装*

* 飾品とした場合の資産的価値を期待することできる。また、ニッケルを全く含有しないことから、本発明の貴金属基非晶質合金は、人体への悪影響がないという点からも装飾品への適用が期待できるまた、これにより医療器具へ適用も可能である。

【0023】そして、以上の様な特性を有しつつ、比較的遅い冷却速度によって凝固させても非晶質組織を有するバルク体とすることができることから、本発明の貴金属基非晶質合金は、非晶質合金の有する高硬度という特性を活かして傷のつきにくい装飾品、医療器具とすることができる。

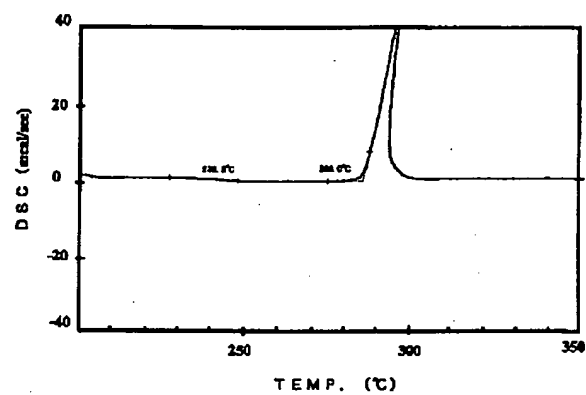
【図面の簡単な説明】

40 【図1】 試料No. 7 (Pt: 60at%、Cu: 20at%、P: 20at%) のDSC曲線。

(5)

特開2002-53918

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.